

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015787

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
H01L 21/203
H01L 21/205

(21)Application number : 2000-109804

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.2000

(72)Inventor : MITSUI AKIRA
SATO KAZUO

(30)Priority

Priority number : 11120525 Priority date : 27.04.1999 Priority country : JP

(54) SUBSTRATE WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a substrate with a transparent conductive film, having an uneven surface structure that can be manufactured using a sputtering method and is rich in productivity by laminating a zinc-oxide system transparent conductive film which is in contact with a titanium oxide film formed on a substrate.

SOLUTION: A titanium oxide film is nearly a flat film without special, large uneven structures. The titanium oxide film affects the crystal growth of the zinc-oxide system transparent conductive film laminated on it, hence crystal growth is accelerated, and a zinc oxide crystal of large crystal grains is grown. The surface of the zinc-oxide system transparent conductive film becomes uneven due to the crystal grains. The crystal is orientated nearly vertical with respect to the substrate surface, and the crystal orientation is aligned, thus obtaining a recess and projection in nearly aligned shape. The zinc-oxide system transparent conductive film has roof-shaped uneven shape and is suited for the surface electrode of a solar battery and has high optical confinement effect. As a result, reliability of a solar cell using the substrate with the zinc-oxide system transparent conductive film is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15787

(P2001-15787A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	M
21/203		21/203	S
21/205		21/205	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2000-109304 (P2000-109304)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年4月11日 (2000.4.11)	(72) 発明者	光井 彰 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-120525	(72) 発明者	佐藤 一夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成11年4月27日 (1999.4.27)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 透明導電膜付き基体、その製造方法および太陽電池

(57) 【要約】

【課題】スパッタ法により高速で成膜でき生産性に富む、表面凹凸構造を有する透明導電膜付き基体とその製造方法および該透明導電膜付き基体を用いた太陽電池の提供。

【解決手段】基体上に形成された酸化チタンを主成分とする膜に接して酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を積層する透明導電膜付き基体とその製造方法および該透明導電膜付き基体を用いた太陽電池。

(2)

特開2001-15787

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に形成された酸化チタンを主成分とする膜の上に接して酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を積層する透明導電膜付き基体の製造方法。

【請求項2】基体上に形成された酸化チタンを主成分とする膜の上に接して酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜が積層された透明導電膜付き基体。

【請求項3】請求項2に記載の透明導電膜付き基体の酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜の上に、光電変換層と、電極層とがこの順に形成された太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜付き基体とその製造方法および太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非晶質シリコン太陽電池用透明導電膜として、酸化スズ系の膜（例えば、Fドーブ SnO_2 ）または酸化インジウム系の膜（例えば、 Sn ドーブ In_2O_3 ）が実用化されている。一方、近年、安価な材料である酸化亜鉛系の膜が注目されている。非晶質シリコン太陽電池用透明導電膜は、高い透明性、高い導電性、さらに太陽光を有効利用するための表面凹凸構造を有することが好ましいとされている。表面凹凸構造による光閉じ込め効果により、太陽電池の変換効率を向上できる。

【0003】一般に、非晶質シリコン太陽電池においては、ガラス基板上の透明電極に凹凸をもたせ、光を基板側（透明電極とは反対側）から入射する構造として、光閉じ込め効果を発現させている。凹凸膜の形成法としては、酸化スズ系の膜では、四塩化スズ（ SnCl_4 ）やテトラメチルスズ（ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ）を原料とし、熱CVD法やスプレー法により形成される。また、酸化亜鉛系の膜では、ジエチル亜鉛（ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ）と水を原料としたMOCVD（有機金属化学蒸着法）法が開発されている（The Technical Digest of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference(1999)1032）。

【0004】ところで、近年の太陽電池の大量化の要求が高まるにつれ、大量でも均一な膜厚や膜質が得られやすいことや比較的低温で成膜できることから、透明導電膜の形成方法としてスパッタ法が注目されている。酸化亜鉛系の膜では、スパッタガス圧を高くすることにより、凹凸膜を形成する方法が提案されている（特開平6-57410）。しかし、この方法では、通常のスパッタ圧（0.06～1.4Pa）より、高いスパッタ圧に設定する必要があるため、成膜速度が遅く、生産性が低く、実用的でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術が有していた前述の課題を解消し、スパッタ法により高速で成膜でき生産性に富む、表面凹凸構造を有する透明導

2

電膜付き基体とその製造方法および該透明導電膜付き基体を用いた太陽電池の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に形成された酸化チタンを主成分とする膜（以下、単に酸化チタン膜という）の上に接して酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜（以下、単に酸化亜鉛系透明導電膜という）を積層する透明導電膜付き基体の製造方法を提供する。本発明は、また、基体上に形成された酸化チタン膜の上に接して酸化亜鉛系透明導電膜が積層された透明導電膜付き基体を提供する。

【0007】本発明における酸化亜鉛系透明導電膜は、表面に凹凸構造を有している。表面凹凸状態としては、JIS B0601で定義される算術平均粗さ R_a が15～150nmであることが好ましい。15nmより小さいと光閉じ込め効果が低くなる傾向にある。また150nmより大きいと凹凸が粗すぎて、膜上に形成される光電変換層（例えば非晶質シリコン層）の膜厚が不均一になる、または光電変換層が形成されない部分が生じ電池の効率が低下する傾向にある。

【0008】酸化亜鉛系透明導電膜としては、 ZnO に別の成分（例えば、B、Al、Ga、In、SiおよびTi）からなる群から選ばれた1種以上）をドーパントとしてドーブした膜などが挙げられる。特に、導電性の観点から、ドーパントはGaまたはAl、特にGaであることが好ましい。透明導電膜中のドーパントの含有割合は、ドーパントの総量と亜鉛（Zn）との合計に対するドーパントの総量が、0.01～10原子%であることが好ましい。特に、導電性の観点から、0.2～8原子%、さらには0.3～7原子%であることが好ましい。

【0009】酸化亜鉛系透明導電膜の膜厚は100～3000nmが好ましい。100nmより薄いと、凹凸構造が現れにくい。また、3000nmを超えると成膜に時間がかかり実用的でなく、さらに、膜の吸収が多くなり、光エネルギーを多く損失する。特に、膜厚は100～1000nmであることが好ましい。また、酸化亜鉛系透明導電膜の形態としては、連続膜（電子顕微鏡的にみて明らかに連続的と思われる程度の膜厚を有する膜）であることが好ましい。

【0010】本発明における酸化チタン膜は、変換効率が高い太陽電池を得る観点から、吸収性でない、すなわち、消滅係数が0.1以下、特にほぼ0の透明膜であることが好ましい。例えば、 TiO_2 膜や、 TiO_2 にわずかに別の成分（例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ）をドーブした膜などが挙げられる。酸化チタン膜の膜厚は0.5～200nmが好ましい。0.5nmより薄いと酸化亜鉛系透明導電膜の凹凸構造が現れにくい。また、200nmを超えると成膜に時間がかかり実用的でない。特に、1～10nmであることが好ましい。酸化チタン膜の形態としては、連続膜、不連続膜のいずれで

(3)

特開2001-15787

3

4

もよい。

【0011】本発明の透明導電膜付き基体は、例えば次のようにして作製される。ガラス基板上に、Tiターゲットを用いて、酸化反応性スパッタ法でTiO₂膜を0.5～200nmの膜厚（膜厚は幾何学的膜厚であり、以下も同様である）で形成し、次いで、酸化亜鉛を主成分とする導電性の酸化物ターゲットを用いて、アルゴンガス中でスパッタして、酸化亜鉛系透明導電膜を前記TiO₂膜に接して成膜することにより作製される。

【0012】酸化チタン膜は、酸化物ターゲット（TiO₂またはTiO_x（1<x<2））を用いても成膜できる。TiO₂ターゲットは導電性がないので高周波（RF）スパッタに限られる。TiO_x（1<x<2）ターゲットは導電性を有しているので直流（DC）スパッタまたはRFスパッタのいずれにも用い得る。TiO_x（1<x<2）ターゲットを用いてDCスパッタで成膜する方が、Tiターゲットを用いてDCスパッタで成膜するよりも高速で成膜できる。

【0013】酸化亜鉛を主成分とする導電性の酸化物ターゲットとしては、B、Al、Ga、In、SiおよびTiからなる群から選ばれる1種以上がドーパントとしてドーパされたZnOターゲットが挙げられる。ターゲット中のドーパントの含有割合は、ドーパントの総量と亜鉛（Zn）との合計に対するドーパントの総量が、0.01～10原子%であることが好ましい。導電性の観点からは、ドーパントはGaまたはAl、特にGaであることが好ましい。特に、導電性の観点から、0.2～8原子%であることが好ましい。酸化亜鉛を主成分とする導電性の酸化物ターゲットはDCスパッタまたはRFスパッタのいずれにも用い得る。生産性の観点からは、成膜速度の大きいDCスパッタで成膜することが好ましい。

【0014】酸化チタン膜成膜時および酸化亜鉛系透明導電膜のスパッタ成膜時の基体の温度は、0～600℃であることが好ましい。0℃より低いと凹凸構造ができにくくなる。また、基体としては、ガラス基板を用いることが好ましく、600℃を超えるとガラス基板が変形したり、ガラス基板と酸化亜鉛系透明導電膜の熱膨張率の違いから酸化亜鉛系透明導電膜が剥がれやすくなる。生産性の観点からは、20℃以上であることが好ましく、また、400℃以下であることが好ましい。本発明において用いる基体としては、ガラス基板中のアルカリ成分の拡散を防止する膜（例えば酸化ケイ素膜）が形成されたガラス基板などの、表面処理された基体も用い得る。

【0015】また、酸化亜鉛系透明導電膜のスパッタ成膜時のスパッタ圧は、特に限定されず、一般に安定に放電のできる0.01～2Paであることが好ましい。特に、放電の安定性および成膜速度の観点から、0.06～1.4Paであることが好ましい。

【0016】本発明は、また、前記の透明導電膜付き基体の酸化亜鉛系透明導電膜の上に、光電変換層と、電極層とがこの順に形成された太陽電池を提供する。光電変換層としては非晶質シリコン層が挙げられる。非晶質シリコン層は例えばプラズマCVD法で形成される。層の厚さは200～800nmであることが好ましい。200nmより薄いと変換効率が低下する。また、800nmより厚いと成膜に時間がかかり、コスト高になり、変換効率も低下する。

【0017】電極層としては、金属膜、または、金属膜（例えばAg膜やAl膜など）と酸化亜鉛系透明導電膜とを積層した積層膜が挙げられる。具体的には、非晶質シリコンの上に、酸化亜鉛系透明導電膜、金属膜の順で形成されたものが挙げられる。電極層は例えばスパッタ法で形成される。金属膜は50～500nmの膜厚であることが好ましい。50nmより小さいと反射率が低下し変換効率が低下し、また500nmより大きいと膜応力が増加し剥がれやすくなる。酸化亜鉛系透明導電膜の膜厚は5～500nmであることが好ましい。5nmより小さいと変換効率が低下し、また500nmより大きいと膜応力が増加し剥がれやすくなる。太陽電池としては、非晶質シリコン太陽電池、Cu-In-Se系などの化合物半導体太陽電池などが挙げられる。

【0018】

【作用】酸化チタン膜は、特に大きな凹凸構造はなくほぼ平坦な膜である。酸化チタン膜は、その上に接して積層される酸化亜鉛系透明導電膜の結晶成長に影響を及ぼし、その結果、結晶成長が促進され結晶粒の大きな酸化亜鉛結晶が成長する。前記結晶粒に起因して酸化亜鉛系透明導電膜の表面が凹凸形状となる。結晶は、基体面に対してほぼ垂直方向に配向しており、結晶方位が揃っているため、ほぼ形状が揃った凹凸が得られる。酸化亜鉛系透明導電膜は、凹凸形状が屋根型をしており、太陽電池の入射光側電極（いわゆる表面電極）として好適であり、光閉じ込め効果が高い。また、傾きが比較的なだらかな屋根型であるので、該透明導電膜上に非晶質シリコン層を積層した場合、非晶質シリコン層が形成されない部分は極めて少なく、太陽電池として好適な連続した非晶質シリコン層となる。

【0019】また、酸化亜鉛系透明導電膜は、太陽電池の裏面電極にも使用でき、裏面電極にも用いることでさらに光閉じ込め効果を高めることが期待できる。酸化チタン膜は、基板ガラスからのアルカリ分や水分の拡散を防止する効果もあり、酸化亜鉛系透明導電膜の劣化を防止できる。その結果、本発明の透明導電膜付き基体を用いた太陽電池は信頼性が向上する。

【0020】

【実施例】【例1】プラズマ溶射法で作製したTiO_x（x=0.06）ターゲットをマグネトロンDCスパッタ装置にセットした。ガラス基板上に、アルゴンガ

(4)

特開2001-15787

5

6

ス(Ar)と酸素ガス(O₂)の混合ガス(Ar:O₂=4:1(体積比))を導入して、スパッタ圧0.4Paとして、1mm厚のシリカガラス基板上にTiO₂膜を3nm成膜した。

【0021】続いて、ホットプレス法で作製した3原子%のGaが添加されたZnO(Ga/(Zn+Ga)=3原子%)焼結体ターゲット(以下、GZOターゲットという)を用いて、Arを導入して、スパッタ圧0.4Paとして、3原子%のGaが添加されたZnO膜(以下、GZO膜という)を700nmの膜厚でTiO₂膜に接して成膜し、透明導電膜付きガラス基板を得た。なお、TiO₂膜成膜時およびGZO膜の基板温度は250℃とした。

【0022】得られた透明導電膜付きガラス基板の比抵抗は、 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。波長550nmでの積分球を用いて測定した全透過率(T_t)は基板込みで85%であった。ヘーズ率(H)は10%であった。なお、ヘーズ率(H)は、 $H = ((T_t - T_b) / T_t) \times 100$ で求めた値であり、2%以上であることが好ましく、上限は特に限定されないが実用上30%以下であることが好ましい。また、T_bは光路上の透過率である。

【0023】得られた透明導電膜付きガラス基板の透明導電膜表面を電子顕微鏡により観測すると、表面に屋根型の凹凸構造を有することが確認された。また、得られた透明導電膜付きガラス基板を切断し、断面を電子顕微鏡により観測すると、GZO膜は連続膜であることが確認された。また、透明導電膜をX線回折分析すると、(002)面に由来するピークが大部分であり、基板から垂直方向に配向した膜であることが確認された。また、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて、面粗度を測定した結果、R_aは30nmであった。このとき、カットオフ値は評価長さの3分の1とした。また、用いたTiO₂膜の光学特性を調べるため、前記と同様にして別に約100nmの膜厚のTiO₂膜を成膜した。その結果、波長550nmでの屈折率は、2.4であり、消衰係数は、 1×10^{-4} であった。

【0024】【例2】例1におけるTiO₂、(x=0.06)ターゲットの代わりに、Ti金属ターゲットを用い、ArとO₂の混合ガス(Ar:O₂=1:4(体積比))を導入し、その他の条件は例1と同様にしてTiO₂膜を5nmの膜厚で成膜した。なお、TiO₂膜の成膜速度は、例2の場合を1とすると、例1の場合は5であった。

【0025】次に、例1と同様にしてTiO₂膜に接して膜厚700nmのGZO膜を積層し、透明導電膜付きガラス基板を得た。得られた透明導電膜付きガラス基板について、例1と同様にして測定した結果、比抵抗は8

$\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、T_bは基板込みで85%、Hは10%であった。透明導電膜の表面凹凸構造、GZO膜の連続性および配向性も例1と同様であった。例1と同様に測定したR_aは28nmであった。

【0026】【例3】(比較例)

1mm厚のシリカガラス基板上に、GZOターゲットを用い、Arを導入して、スパッタ圧0.4Paとして、GZO膜を700nmの膜厚で成膜し、透明導電膜付きガラス基板を得た。なお、このときの基板温度は250℃とした。得られた透明導電膜付きガラス基板の比抵抗は、 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。T_bは基板込みで85%であり、Hは約0%であった。

【0027】得られた透明導電膜付きガラス基板の透明導電膜表面を電子顕微鏡により観測すると、表面には凹凸構造がほとんど確認されなかった。また、透明導電膜をX線回折分析すると(002)面に由来するピークが大部分であり、基板から垂直方向に配向した膜であることが確認された。また、例1と同様に測定したR_aは5nmであった。

【0028】【例4】例2で得られた透明導電膜付きガラス基板の透明導電膜上に、光電変換層として、p-n接合を有するアモルファスSi層をプラズマCVD法により400nm積層した。このときの基板温度は300℃とした。次いで、該光電変換層の上に、前記GZOターゲットを用いて、Arを導入して、スパッタ圧0.4Paとして、スパッタ法により50nmのGZO膜を成膜した。最後に、裏面電極として、Agターゲットを用いて、Arを導入して、スパッタ圧0.4Paとして、スパッタ法により200nmのAg膜を積層し、非晶質シリコン太陽電池Aを作製した。

【0029】一方、前記非晶質シリコン太陽電池Aの作製において、例2で得られた透明導電膜付きガラス基板の代わりに例3で得られた透明導電膜付きガラス基板を用いた以外は前記と同様にして各層を積層し、非晶質シリコン太陽電池Bを作製した。得られた太陽電池AおよびBに、ソーラーシミュレータでAM(エアマス)-1の光を照射し、短絡電流、開放電圧、曲線因子の測定結果から光電変換効率を求めた。その結果、非晶質シリコン太陽電池Bの光電変換効率は1.00としたとき、非晶質シリコン太陽電池Aの光電変換効率は1.15であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の透明導電膜付き基体は、透明導電膜表面に凹凸構造を有しているため、非晶質シリコン太陽電池の透明電極として用いることにより、良好な光閉じ込め効果を実現し、高い光電変換効率を有する非晶質シリコン太陽電池を得ることができる。